### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

# (43) 国際公開日 2005 年7 月14 日 (14.07.2005)

#### **PCT**

# (10) 国際公開番号 WO 2005/064693 A1

(51) 国際特許分類7: H01L 31/0336, 27/142

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019693

(22) 国際出願日: 2004年12月22日(22.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願 2003-428811

2003年12月25日(25.12.2003) 川

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和 シェル石油株式会社 (SHOWA SHELL SEKIYU K.K.) [JP/JP]; 〒1358074 東京都港区台場二丁目3番2号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 櫛屋 勝巳 (KUSHIYA, Katsumi) [JP/JP]; 〒1358074 東京都港 区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社 内 Tokyo (JP). 田知行 宗頼 (TACHIYUKI, Muneyori) [JP/JP]; 〒1358074 東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒1076012 東京都港区赤坂一丁目12番32号アーク森ビル 12階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

/続葉有/

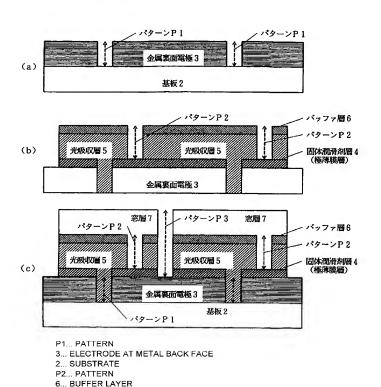
(54) Title: INTEGRATED THIN-FILM SOLAR CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 集積型薄膜太陽電池及びその製造方法

5... LIGHT-ABSORPTION LAYER

7... WINDOW LAYER P3... PATTERN

4... SOLID LUBRICANT LAYER (ULTRATHIN-FILM LAYER)



The problem is to (57) Abstract: prevent a metal needle from damaging a substrate in mechanical patterning. A thin film is formed of a substrate (2), a back-face electrode layer (3), and a multinary compound semiconductor thin film (light-absorption layer) (5), a transparent high-resistance buffer layer (6), and a transparent conductive window layer (7) layered in this order. The thin film is split into unit cells. The cells are connected in series to generate a predetermined voltage. There are three patterning: a patterning (P1) for splitting the back-surface electrode layer (3); a patterning (P2) for splitting the light absorption layer (5) alone or both the absorption layer and the buffer layer (6); and a patterning (P3) for splitting the window layer (7) through to the light absorption layer (5). When, in the patternings (P2, P3), a groove is formed by mechanically removing each constituent thin-film layer with the use of a metal needle, an ultrathin-film layer (4) is secondarily produced on the surface of the back-face electrode layer (3) by the reaction with chalcogen in a light-absorption layer formation step. This ultrathin-film layer is used as a solid lubricant.

BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### 添付公開書類:

#### — 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明の課題は機械的パターニングの際の金属針による基板の損傷を防ぐことである。 本発明においては、基板 2 、裏面電極層 3 、多元化合物半導体薄膜(光吸収層) 5 、透明で高抵抗のバッファ層 6 、透明で導電性の窓層 7 の順序で積層した薄膜を個々の単セルに分割し、これを複数直列接続して所定電圧を得るもので、裏面電極層 3 を分割するパターニング P 1 と、光吸収層 5 又はこれとバッファ層 6 を分割するパターニング P 2 と、窓層 7 乃至光吸収層 5 を分割するパターニング P 3 とからなり、前記 P 2 及び P 3 は、各構成薄膜層を金属針で機械的に除去して溝を形成する際、光吸収層形成工程で裏面電極層 3 の表面に副次的にカルコゲン元素との反応で生成した極薄膜層 4 を固体潤滑剤として用いる。

## 明細書

集積型薄膜太陽電池及びその製造方法

## <技術分野>

本発明は、パターニング工程により所定の電圧を得るために、個々の薄膜太陽電池セルを直列接続する構造に分割する集積型薄膜太陽電池及びその製造方法に関する。

## <背景技術>

太陽電池モジュールの製造においては、所定の電圧を得るため、基本単位ユニットである太陽電池セルを所定の数直列接続する必要があり、結晶系シリコン太陽電池の場合は、太陽電池セルの裏と表を半田付銅製リボンで交互に接続するストリングス工程が必要である。一方、CIS系等の薄膜太陽電池では、パターニングにより基板上に複数の太陽電池セルを分割させ、且つこれらを直列接続させた集積型構造を形成する製造方法が採用されている。

CIS系薄膜太陽電池のp形光吸収層として、 $Cu-III-VI_2$ 族カルコパイライト半導体、例えば、2セレン化銅インジウム(CIS)、2セレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)、2セレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS) 又は CIGSS を表面層とする薄膜層を有する CIGS 等があり、COp形光吸収層とPopの一つを含を有する集積型薄膜太陽電池を複数のユニットセルに短冊状に切り分け、数十~数百ミクロンの溝又は間隙をインターコネクト部として形成し、前記ユニットセルを直列接続する製造工程において、パターニング工程が採用されている。(例えば、非特許文献 1 及び特許文献 1 参照。)

非特許文献1:第23回IEEE Photovoltaic Specialist Conference (1993), P437-440, C. Fredric他発表。

特許文献1:特開2002-319686号公報

これら集積型薄膜太陽電池の製造方法は、例えば、3つのパターニング工程 P 1、P2、P3からなる。パターニングP1は、絶縁性の基板上にスパッタ法に よりモリブデン等の金属裏面電極層を形成した後、ネオジウムYAGレーザ等赤 外域(1064nm)のビームを使用して、金属裏面電極層を短冊状に分割し切 り分ける。その上に、同時蒸着法又はセレン化法等により Cu-III-VI,族カルコパ イライト半導体からなる p 形光吸収層を形成した後、溶液から化学的に成長した 透明で高抵抗を有する化合物半導体薄膜からなるバッファ層を形成した積層構造 の半導体薄膜が形成される。パターニングP2は、前記半導体薄膜、即ち、前記 バッファ層とp形光吸収層をメカニカル・スクライビング法で、その一部を機械 的に除去することにより、短冊状に分割し切り分ける。パターニングP2は、前 記パターニングP1において分割し切り分けたユニットセル数と同数に、位置的 にオフセットを取ってパターニングする。パターニングP3は、前記バッファ層 上に金属酸化物半導体薄膜からなる透明導電膜(窓層)を製膜した後、前記透明 導電膜(窓層)とバッファ層とp形光吸収層の一部をメカニカル・スクライビン グ法で、前記パターニングP2における位置からオフセットさせて機械的に除去 することにより、短冊状に分割し切り分けことにより、達成される。その結果、 金属裏面電極層上にp形光吸収層、バッファ層、透明導電膜(窓層)の順に積層 された積層構造の太陽電池セルがセル単位で分割され、この太陽電池セルの透明 導電膜(窓層)と隣接する太陽電池セルの金属裏面電極層とが直列接続される。

従来の集積型薄膜太陽電池の製造方法で採用されるメカニカル・スクライビング法による薄膜の一部を短冊状に切り分けるパターニング工程では、薄膜を切り分ける手段として、金属刃、カッターナイフ、金属針又はニードル等を用いている。例えば、繊細な切り分けが可能な金属針を用いる場合、前記パターニング工程においては、バッファ層から光吸収層まで、透明導電膜(窓層)から光吸収層まで、夫々薄膜を切り分ける必要があり、その際に金属針が光吸収層の下層である金属裏面電極層を突き抜けて、基板のガラス面が露出するという問題があった。

<発明の開示>

本発明は前記問題点を解消するもので、本発明の目的は、基板上に複数の薄膜 太陽電池セルが所定数直列接続された積層構造の薄膜太陽電池を一連の薄膜太陽電池製造プロセスの中に、薄膜太陽電池セルの分割及びこれらの接続のためのパターニング工程を組み込むことにより、製造工程の単純化、製造コストの大幅な 低減、及び薄膜太陽電池の変換効率を維持しつつ歩留りの向上を達成することで ある。

更に、本発明は、前記集積型薄膜太陽電池の製造工程中に採用されるメカニカル・スクライビング法において、金属針を使用することにより、簡便且つ装置コストが安価で、短時間で形成することである。

更に、本発明は、金属裏面電極層3と光吸収層5との境界に副産物として形成される極薄膜層4を固体潤滑剤として利用することにより、前記メカニカル・スクライビング法による薄膜の一部を短冊状に切り分けるパターニング工程で発生する、金属針が光吸収層の下層である金属裏面電極層を突き抜けて、基板のガラス面が露出するのを防止して、製品の歩留りの低下を防ぐことである。

- (1) 本発明は、基板と、前記基板上の金属裏面電極層と、前記金属裏面電極層上のp形の導電形を有し且つ光吸収層として供される多元化合物半導体薄膜(以下、光吸収層という。)と、前記多元化合物半導体薄膜上の多元化合物半導体薄膜と反対の導電形を有し、禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有し窓層として供される金属酸化物半導体薄膜(以下、窓層という。)と、前記光吸収層と窓層との間の界面の混晶化合物半導体薄膜からなるバッファ層とを構成薄膜とする薄膜太陽電池であって、前記金属裏面電極層上に前記光吸収層を形成する際に、金属裏面電極層と光吸収層との境界に副次的に形成される極薄膜層をパターニング工程で固体潤滑剤として利用し、薄膜太陽電池単位セルに分割し、且つこれら薄膜太陽電池単位セルをパターニングにより複数個接続した構造とする集積型薄膜太陽電池である。
- (2)本発明は、前記金属裏面電極層がモリブデンの場合は、前記極薄膜層が セレン化モリブデン又は硫化モリブデンからなる前記(1)に記載の集積型薄膜 太陽電池である。

(3) 本発明は、基板と、前記基板上の金属裏面電極層と、前記金属裏面電極層上のp形の導電形を有し且つ光吸収層として供される多元化合物半導体薄膜と、前記光吸収層上の光吸収層と反対の導電形を有し、禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有し窓層として供される金属酸化物半導体薄膜と、前記光吸収層と窓層との間の界面の混晶化合物半導体薄膜からなるバッファ層と、を構成薄膜とする集積型薄膜太陽電池の製造方法であって、

前記金属裏面電極層の一部を細線状に除去することによりパターニング (パターンを形成) する第1のパターニング工程と、

前記第1のパターニング工程で形成されるパターンを基準位置として一定間隔 オフセットして前記光吸収層の一部又は前記光吸収層とバッファ層の一部を細線 状に除去することによりパターニング (パターンを形成) する第2のパターニン グ工程と、

前記第1のパターニング工程又は第2のパターニング工程で形成されるパターンを基準位置として一定間隔オフセットして前記光吸収層とバッファ層と窓層の一部を細線状に除去することによりパターニング (パターンを形成) する第3のパターニング工程とからなり、

前記第2のパターニング工程及び第3のパターニング工程は、先端が尖った金属針により、対象とする積層薄膜層の一部を機械的に引っ掻くようにして除去するメカニカル・スクライビング法により実施し、前記光吸収層形成過程で、副次的に金属裏面電極層の表面に生成する極薄膜層を固体潤滑剤として用い、金属針の先端を滑らせて、前記光吸収層までの各層を機械的に引っ掻くようにして除去するものであり、

前記第1のパターニング工程、第2のパターニング工程、第3のパターニング 工程の順に順次パターニングを行うことにより、対象となる薄膜太陽電池の各構 成薄膜層を機械的に除去して、溝又は間隙を形成して、薄膜太陽電池を短冊状の 単位セルに分割し切り分け、前記分割された単位セルが所定数直列接続した構造 の集積型の薄膜太陽電池を得る集積型薄膜太陽電池の製造方法である。

(4) 本発明は、前記第1のパターニング工程が、前記金属裏面電極層がMo

等の金属の場合には、レーザ法により実施する前記(3)に記載の集積型薄膜太 陽電池の製造方法である。

- (5) 本発明は、前記金属裏面電極層の表面に副次的に生成する極薄膜層が、 金属裏面電極層がモリブデンの場合は、セレン化モリブデン又は硫化モリブデン である前記(3)に記載の集積型薄膜太陽電池の製造方法である。
- (6) 本発明は、前記第2のパターニング工程及び第3のパターニング工程において形成する溝又は間隙が、30~50 $\mu$ m幅で1m以上の長さで、直線性良く、近接した位置関係で複数本形成する前記(3)に記載の薄膜太陽電池の製造方法である。

本発明は、基板上に複数の薄膜太陽電池セルが所定数直列接続された積層構造の集積型薄膜太陽電池を作製するために一連の薄膜太陽電池製造プロセスの中に、 薄膜太陽電池セルの分割及びこれらの接続のためのパターニング工程を組み込む ことにより、製造工程の単純化、製造コストの大幅な低減、及び薄膜太陽電池の 変換効率を維持しつつ歩留りの向上を達成することができる。

更に、本発明は、前記集積型薄膜太陽電池の製造工程中に採用されるメカニカル・スクライビング法において、金属針を使用することにより、簡便且つ装置コストが安価で、短時間で形成することができる。

更に、本発明は、金属裏面電極層 3 と光吸収層 5 との境界に副次的に形成される極薄膜層 4 を固体潤滑剤として利用することにより、前記メカニカル・スクライビング法による積層薄膜の一部を短冊状に切り分けるパターニング工程で発生する、金属針が光吸収層の下層である金属裏面電極層を突き抜けて、基板のガラス面が露出するトラブルを防止することができ、その結果、歩留りの低下を防ぐことができる。

#### <図面の簡単な説明>

図1は、(a)本発明の集積型薄膜太陽電池の製造方法におけるパターニングP 1実施後の状態図(断面図)、(b)本発明の集積型薄膜太陽電池の製造方法におけるパターニングP2実施後の状態図(断面図)、(c)本発明の集積型薄膜太陽

電池の製造方法におけるパターニングP3実施後の状態図(断面図)である。

図2は、本発明の集積型薄膜太陽電池の基本構造を示す図である。

図3は、本発明の集積型薄膜太陽電池の製造方法におけるパターニングP1、 P2及びP3により形成した集積型薄膜太陽電池のパターニング状態を示す図で ある。

図4は、本発明の集積型薄膜太陽電池における固体潤滑剤層として作用する極 薄膜層(金属裏面電極層がモリブデンの場合に生成するセレン化モリブデン)の 状態を示す透過電子顕微鏡で見た図である。

図5は、本発明の集積型薄膜太陽電池の製造方法により製造した集積型薄膜太陽電池において、バッファ層製膜前にパターニングP2を実施した薄膜太陽電池とバッファ層製膜後にパターニングP2を実施した薄膜太陽電池との変換効率の比較図である。

図6は、従来の集積型薄膜太陽電池の製造方法におけるパターニング工程の順番を示す図(断面図)である。

なお、図中の記号1は薄膜太陽電池、2は基板、3は金属裏面電極、4は極薄膜層(固体潤滑剤層)、5は光吸収層(p形多元化合物半導体薄膜)、6はバッファ層(混晶化合物半導体薄膜)、7は窓層(n形透明導電膜)である。

#### <発明を実施するための最良の形態>

本発明の集積型薄膜太陽電池の基本構造は図2に示すように、基板2と、前記基板2上の金属裏面電極層3と、前記金属裏面電極層3上のp形の導電形を有し且つ光吸収層として供される多元化合物半導体薄膜5と、前記多元化合物半導体薄膜5上の多元化合物半導体薄膜と反対の導電形を有し、禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有し窓層として供される金属酸化物半導体薄膜7と、前記光吸収層5と窓層7との間の界面の透明で高抵抗を有する混晶化合物半導体薄膜からなるバッファ層6とを構成薄膜とする積層構造の集積型薄膜太陽電池1である。前記金属裏面電極層2上に前記光吸収層5を形成する際に、金属裏面電極層3と光吸収層5との境界に副次的に極薄膜層4が形成される。本発明は、極薄膜層4を前

記薄膜太陽電池セル単位に分割、且つこれら薄膜太陽電池セルを複数個接続するパターニング工程で固体潤滑剤として利用する。前記金属裏面電極層がモリブデンの場合は、前記極薄膜層 4 がセレン化モリブデン又は硫化モリブデンである。前記セレン化モリブデンの極薄膜層 4 の場合は、図 4 に示すように、その 4 の膜厚は 1 0 0 ~ 2 0 0 n m (0.1 ~ 0.2 μ m) である。

前記光吸収層 5 は、Cu-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト半導体、例えば、2セレン 化銅インジウム(CIS)、2セレン化銅インジウム・ガリウム(CIGS)、2セレン・ イオウ化銅インジウム・ガリウム(CIGSS) 又は CIGSS を表面層とする薄膜層を有 する CIGS 等からなる。

次に、本発明の積層構造の集積型薄膜太陽電池の製造方法を説明する。

本発明の集積型薄膜太陽電池の製造方法は、図1に示すように、基板上に複数の薄膜太陽電池セルが所定数直列接続された積層構造の薄膜太陽電池を一連の薄膜太陽電池製造プロセスの中に、薄膜太陽電池セルの分割及びこれらの接続のための以下の3つのパターニング(パターン形成工程)P1、P2及びP3を組み込むことにより、より変換効率の高い太陽電池の製造方法を達成することができる。

先ず、第1のパターン形成工程であるパターニングP1は、図1 (a)に示すように、絶縁性のガラス等からなる基板2上にスパッタ法によりモリブデン等の金属からなる金属裏面電極層3を形成した後、レーザビームを使用して、金属裏面電極層を短冊状に分割し切り分ける。前記パターニングP1は、前記金属裏面電極層がMo等の金属の場合には、前記のようなレーザ法が適している。

次に、第2のパターン形成工程であるパターニング P 2 は、図1(b)に示すように、前記パターニング P 1 が施された金属裏面電極層 3 上に、同時蒸着法又はセレン化法等により Cu-III-VI<sub>2</sub>族カルコパイライト半導体からなる p 形光吸収層 5 を形成した後 (バッファ層製膜前)、又は前記 p 形光吸収層 5 を形成し、更に、透明で高抵抗を有する化合物半導体薄膜からなるバッファ層 6 を形成した積層構造の半導体薄膜が形成された後 (バッファ層製膜後)、前記 p 形光吸収層 5 又は前記バッファ層 6 と p 形光吸収層 5 を金属針等を用いたメカニカル・スクライビン

グ法で、その一部を機械的に除去することにより、短冊状に分割し切り分ける。 パターニング P 2 は、図 3 に示すように、前記パターニング P 1 において分割し 切り分けたユニットセル数と同数に、位置的にオフセットを取ってパターニング する。

なお、前記パターニング P 2 は、光吸収層 5 を形成した後(バッファ層製膜前)に実施した場合(A)と光吸収層 5 及びバッファ層 6 を形成した後(バッファ層製膜後)に実施した場合(B)とで、図 5 に示すように、X、Y、Zの薄膜太陽電池は、バッファ層製膜前に実施したものとバッファ層製膜後実施したものと比較して、薄膜太陽電池の変換効率に差がないので、パターニング P 2 はバッファ層製膜後の何れに行ってもよい。その結果、パターニング P 2 の自由度が増し、バッファ層製膜後の乾燥工程抜きで窓層を製膜できることから低コスト化と作業の簡略化が可能となる。

次に、第3のパターン形成工程であるパターニングP3は、図1(c)に示すように、前記バッファ層6上に窓層6として供される金属酸化物半導体薄膜からなる透明導電膜を形成した後、前記窓層6とバッファ層6とp形光吸収層5の一部を金属針等を用いたメカニカル・スクライビング法で、図3に示すように、前記パターニングP1又はパターニングP2における位置から適切なオフセットを取って機械的に除去することにより、短冊状に分割し切り分けことにより、達成される。その結果、金属裏面電極層3上にp形光吸収層5、バッファ層6、窓層7の順に積層された積層構造の太陽電池セルがセル単位で分割され、この太陽電池セルの窓層7と隣接する太陽電池セルの金属裏面電極層3とが直列接続される。

前記多元化合物半導体薄膜からなる光吸収層 5 の形成過程で、カルコゲン元素 (例えば、セレン又は硫黄)と金属裏面電極層 3 を反応させると、金属裏面電極層 3 の表面に副次的に固体潤滑剤の作用を有する極薄膜層 4 が生成する。前記極薄膜層 4 は、金属裏面電極層がモリブデンの場合は、セレン化モリブデン又は硫化モリブデンである。本発明は、金属針によるメカニカル・スクライビング法を用いた前記パターニング P 2 及び P 3 において、前記副次的に生成された極薄膜層 4 を積極的に固体潤滑剤として用い、金属針の先端を滑らせて、前記光吸収層

5までの各層を機械的に引っ掻くようにして除去するので、金属針が金属裏面電極層 3 を突き抜けて基板であるガラス面が露出するトラブルを防止することができる。

### <実施例>

パターンP2形成時、パターニングP1で形成された1本目の溝を探し、その位置を基準とし、オフセット操作により、前記パターニングP2の1本目の溝の形成開始位置を決定する。パターンP3形成時、パターニングP1又はパターニングP2で形成された1本目の溝を探し、その位置を基準とし、適切なオフセットを取って、前記パターニングP3の1本目の溝の形成開始位置を決定する。

パターンP2形成時、CCDカメラを用いて、前記パターニングP1で形成された1本目の溝の位置を探し、且つモニター画面上にパターニングP1で形成された1本目の溝である基準線と前記パターニングP2のパターニング工程で形成された溝を表示し、前記基準線と前記溝と比較することにより前記パターニングP2における直線性の評価を行う。また、パターンP3形成時、CCDカメラを用いて、前記パターニングP1又はパターニングP2で形成された1本目の溝の位置を探し、且つモニター画面上に前記パターニングP1又はパターニングP2で形成された1本目の溝である基準線と前記パターニングP3のパターニングT程で形成された溝を表示し、前記基準線と前記溝と比較することにより前記パターニングP3における直線性の評価を行う。更に、前記モニター画面上に寸法目盛り線を表示し、これを基に前記パターニングP2及び前記パターニングP3における直線性とパターンの幅を測定して、その評価を行う。

本出願は、2003年12月25日出願の日本特許出願(特願2003-428811)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### <産業上の利用可能性>

本発明は、基板上に複数の薄膜太陽電池セルが所定数直列接続された積層構造 の集積型薄膜太陽電池を作製するために一連の薄膜太陽電池製造プロセスの中に、 薄膜太陽電池セルの分割及びこれらの接続のためのパターニング工程を組み込む

ことにより、製造工程の単純化、製造コストの大幅な低減、及び薄膜太陽電池の 変換効率を維持しつつ歩留りの向上を達成することができる。

更に、本発明は、前記集積型薄膜太陽電池の製造工程中に採用されるメカニカル・スクライビング法において、金属針を使用することにより、簡便且つ装置コストが安価で、短時間で形成することができる。

更に、本発明は、金属裏面電極層 3 と光吸収層 5 との境界に副次的に形成される極薄膜層 4 を固体潤滑剤として利用することにより、前記メカニカル・スクライビング法による積層薄膜の一部を短冊状に切り分けるパターニング工程で発生する、金属針が光吸収層の下層である金属裏面電極層を突き抜けて、基板のガラス面が露出するトラブルを防止することができ、その結果、歩留りの低下を防ぐことができる。

本発明は、以上のような特有の効果を奏するので、産業上の利用可能性は極めて大きい。なお、本発明は、上述の実施の形態に限定されるものではない。

### 請 求 の 範 囲

- 1. 基板と、前記基板上の金属裏面電極層と、前記金属裏面電極層上のp形の導電形を有し且つ光吸収層として供される多元化合物半導体薄膜(以下、光吸収層という。)と、前記多元化合物半導体薄膜上の多元化合物半導体薄膜と反対の導電形を有し、禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有し窓層として供される金属酸化物半導体薄膜(以下、窓層という。)と、前記光吸収層と窓層との間の界面の混晶化合物半導体薄膜からなるバッファ層とを構成薄膜とする薄膜太陽電池であって、前記金属裏面電極層上に前記光吸収層を形成する際に、金属裏面電極層と光吸収層との境界に副次的に形成される極薄膜層をパターニング工程で固体潤滑剤として利用し、薄膜太陽電池単位セルに分割し、且つこれら薄膜太陽電池単位セルをパターニングにより複数個接続した構造とすることを特徴とする集積型薄膜太陽電池。
- 2. 前記金属裏面電極層がモリブデンの場合は、前記極薄膜層がセレン化モリブデン又は硫化モリブデンであることを特徴とする請求項1に記載の集積型薄膜太陽電池。
- 3. 基板と、前記基板上の金属裏面電極層と、前記金属裏面電極層上のp形の導電形を有し且つ光吸収層として供される多元化合物半導体薄膜と、前記光吸収層上の光吸収層と反対の導電形を有し、禁制帯幅が広く且つ透明で導電性を有し窓層として供される金属酸化物半導体薄膜と、前記光吸収層と窓層との間の界面の混晶化合物半導体薄膜からなるバッファ層と、を構成薄膜とする集積型薄膜太陽電池の製造方法であって、

前記金属裏面電極層の一部を細線状に除去することによりパターニング (パターンを形成) する第1のパターニング工程と、

前記第1のパターニング工程で形成されるパターンを基準位置として一定間隔 オフセットして前記光吸収層の一部又は前記光吸収層とバッファ層の一部を細線

状に除去することによりパターニング(パターンを形成)する第2のパターニング工程と、

前記第1のパターニング工程又は第2のパターニング工程で形成されるパターンを基準位置として一定間隔オフセットして前記光吸収層とバッファ層と窓層の一部を細線状に除去することによりパターニング(パターンを形成)する第3のパターニング工程とからなり、

前記第2のパターニング工程及び第3のパターニング工程は、先端が尖った金属針により、対象とする積層薄膜層の一部を機械的に引っ掻くようにして除去するメカニカル・スクライビング法により実施し、前記光吸収層形成過程で、副次的に金属裏面電極層の表面に生成する極薄膜層を固体潤滑剤として用い、金属針の先端を滑らせて、前記光吸収層までの各層を機械的に引っ掻くようにして除去するものであり、

前記第1のパターニング工程、第2のパターニング工程、第3のパターニング 工程の順に順次パターニングを行うことにより、対象となる薄膜太陽電池の各構 成薄膜層を機械的に除去して、溝又は間隙を形成して、薄膜太陽電池を短冊状の 単位セルに分割し切り分け、前記分割された単位セルが所定数直列接続した構造 の集積型の薄膜太陽電池を得ることを特徴とする集積型薄膜太陽電池の製造方法。

- 4. 前記第1のパターニング工程は、前記金属裏面電極層がMo等の金属の場合には、レーザ法により実施することを特徴とする請求項3に記載の集積型薄膜太陽電池の製造方法。
- 5. 前記金属裏面電極層の表面に副次的に生成する極薄膜層が、金属裏面電極層がモリブデンの場合は、セレン化モリブデン又は硫化モリブデンであることを特徴とする請求項3に記載の集積型薄膜太陽電池の製造方法。
- 6. 前記第2のパターニング工程及び第3のパターニング工程において形成 する溝又は間隙が、30~50 $\mu$  m幅で1 m以上の長さで、直線性良く、近接し

た位置関係で複数本形成することを特徴とする請求項3に記載の薄膜太陽電池の 製造方法。

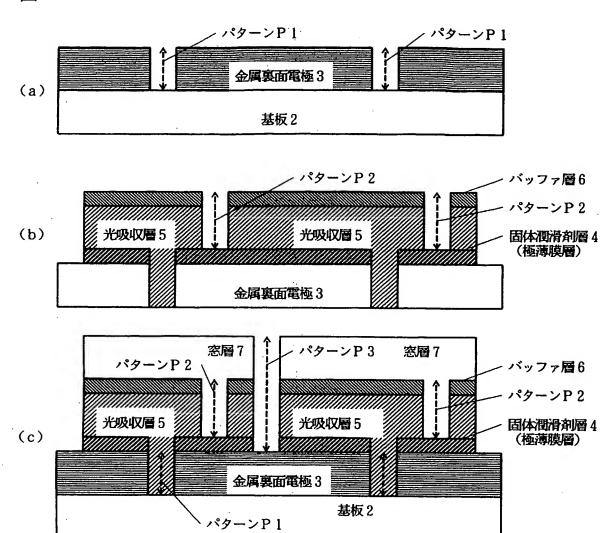
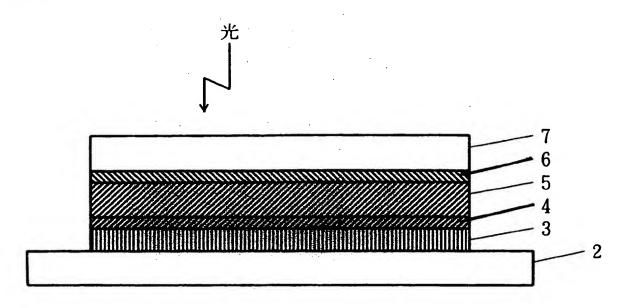
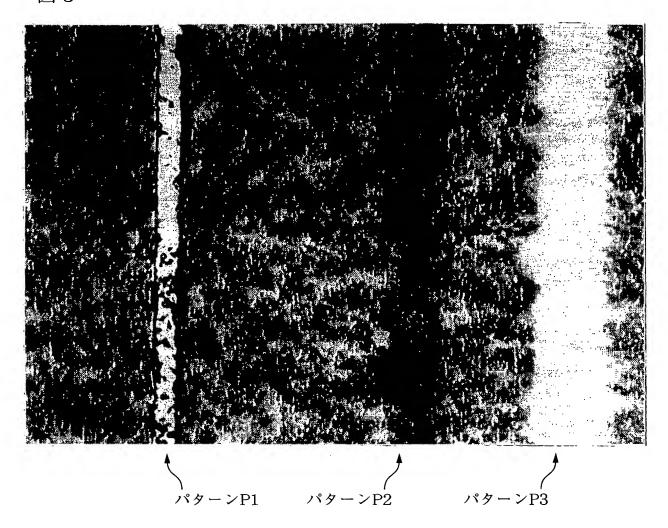


図 2



1



CIGS光吸収層

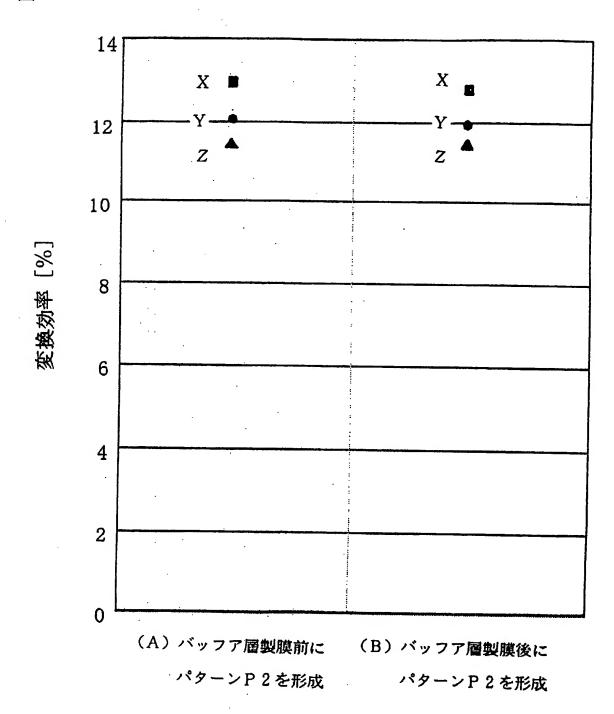
MoSe<sub>2</sub> 極薄膜

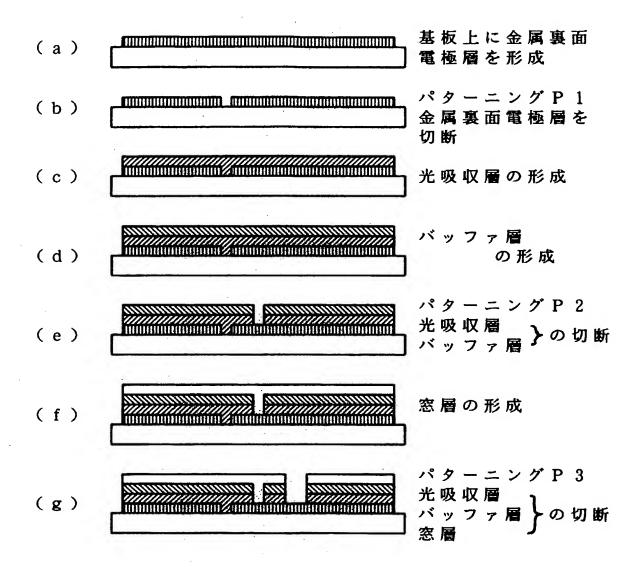
Mo 金属裏面電極



⊢— 500Å

図 5





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> H01L31/0336, H01L27/142						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS SE	B. FIELDS SEARCHED					
Minimum docur Int.Cl	nentation searched (classification system followed by c H01L31	lassification symbols)				
Documentation :	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
_		oroku Jitsuyo Shinan Koho itsuyo Shinan Toroku Koho	1994-2005 1996-2005			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)						
C. DOCUMEN	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where ap	opropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Х	JP 2002-319686 A (Matsushita Industrial Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), (Family: none)	Electric	1-6			
Х	JP 10-200142 A (Yazaki Corp. 31 July, 1998 (31.07.98), (Family: none)	),	1-6			
Y	JP 4-94174 A (Fuji Electric 26 March, 1992 (26.03.92), (Family: none)	Co., Ltd.),	1-6			
А	JP 2001-156026 A (Canon Inc. 08 June, 2001 (08.06.01), (Family: none)	),	1-6			
× Further do	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
* Special categories of cited documents:  document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  Date of the actual completion of the international search		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  "&" document member of the same patent family				
25 February, 2005 (25.02.05)  Name and mailing address of the ISA/		15 March, 2005 (15.0	03.05)			
Japanese Patent Office		A SAGIOTIZED OTTICE!				
Facsimile No.		Telephone No.				

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

International application No.

PCT/JP2004/019693 C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category\* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. JP 11-345989 A (Matsushita Battery A 1-6 Industrial Co., Ltd.), 14 December, 1999 (14.12.99), (Family: none) T. WADA et al., "Characterization of the Α 1-6 Cu(In, Ga)Se2/Mo interface in CIGS solar cells", Thin Solid Films, Vol.387, (2001), pages 118 to 122 Α J. ALVEREZ-GARCIA et al., "Microstructure 1-6 and secondary phases in coevaporated CuInS2 films: Dependence on growth temperature and chemical composition", Journal of Vacuum science & Technology A, Vol.19, Issue 1, January/February, 2001, pages 232 to 239 Α US 5477088 A (Rockett), 1-6 19 November, 1995 (19.11.95), (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))					
Int.	C1 <sup>7</sup> H01L31/0336, H01	L 2 7 / 1 4 2			
B. 調査を行					
	表小限資料(国際特許分類(IPC))				
T 4	C1' H01L31				
Int.	C1 HUILSI				
	実用新案公報 1922-1996年				
日本国纪	公開実用新案公報 1971-2005年				
	登録実用新案公報       1994-2005年         実用新案登録公報       1996-2005年				
		210-4-)-/4-EI ) & FI 32\			
国際調査で使用	<b>用した電子データベース(データベースの名称、</b>	調査に使用した用語)			
C. 関連する	ると認められる文献				
引用文献の	31日中华华人 1171 - 中小林市以間市中7	したは、この即演せて体証のまっ	関連する 請求の範囲の番号		
カテゴリー*					
X	JP 2002-319686 A (松下 2002.10.31 (ファミリーなし		1 - 6		
	2002. 10. 31 (2) 29-41	<i>)</i>			
x	│ │	<b>类株式会社</b> )	1 - 6		
	1998.07.31 (ファミリーなし	ر)	•		
Y	JP 4-94174 A (富士電機株式		1 – 6		
	1992.03.26 (ファミリーなし	_)			
x C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献					
「A」特に関連	車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表さ			
│					
1	版目前の出版または特計であるが、国际出版日 公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、旨	当該文献のみで発明		
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行の新規性又は進歩性がないと考え					
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当 文献(理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自					
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの					
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献					
国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 15 2 2000					
25.02.2005 国際調査報告の発送日 15.3.2005					
国際調査機関の名称及びあて先特		特許庁審査官(権限のある職員)	2K 9207		
日本国特許庁(ISA/JP)		浜田 聖司	L		
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		   電話番号	内線 3253		

C (続き) .	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-156026 A (キヤノン株式会社) 2001.06.08 (ファミリーなし)	1 – 6
Α	JP 11-345989 A (松下電池工業株式会社) 1999. 12. 14 (ファミリーなし)	1-6
Α	T.WADA et al., "Characterization of the Cu(ln,Ga)Se2/Mo interface in CIGS solar cells", Thin Solid Films, Vol.387 (2001) pp.118-122	1 – 6
A	J.ALVEREZ-GARCIA et al., "Microstructure and secondary phases in coevaporated CuInS2 films: Dependence on growth temperature and chemical composition", Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol.19, Issue 1, Jan/Feb 2001, pp.232-239	1-6
Α	US 5477088 A (Rockett) 1995. 11. 19 (ファミリーなし)	1 – 6
	<b>,</b>	